



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **92-01021**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **09.04.1990**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **24.01.1990 US 469,648;**
24.01.1990 US 469,650;
24.01.1990 US 469,651;

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **US 90 / 02027 09.04.1990**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 91/11416 08.08.1991**

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1997 BOPI nr. **12/1997**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3755486; 4435283

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **MOBIL OIL CORPORATION, NEW YORK, US;**

(73) Titular: **MOBIL OIL CORPORATION, NEW YORK, US;**

(72) Inventatori: **CHU CYNTHIA TING WAH, PRINCETON JUNCTION, US; DEGNAN JR. THOMAS
FRANCISC, YARDLEY, US; DEL ROSSI KENNETH JOSEPH, MANTUA, US; DESSAU
RALPH MORITZ, EDISON, US; HUH BILLY KEON, LAWRENCEVILLE, US; HUSS ALBIN
JR., CHADDS FORD, US; KIRKER GARRY WAYNE, SEWELL, US; MARLER DAVID
OWEN, DEPTFORD, US; PARTRIDGE RANDALL DAVID, WEST TRENTON, US;**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A. (AGENȚIE PENTRU BREVETE, DESENE, MĂRCI ȘI TRANSFER
TEHNOLOGIE) BUCUREȘTI**

(54) **PROCEDEU PENTRU DEHIDROGENAREA
-DEHIDROCICLIZAREA HIDROCARBURILOR ALIFATICE**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru dehidrogenarea-dehidrociclizarea hidrocarburilor alifatice prin aducerea în contact a acestora cu un

catalizator care conține un zeolit ce este sintetic, cristalin și poros în formă calcinată.

Revendicări: 8

Figuri: 8

RO 112722 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru dehidrogenarea și/sau dehidrociclizarea unei materii prime, care conține hidrocarburi alifatică cu 2 ... 12 atomi de carbon, de exemplu, un rafinat Udex. în special, pentru producerea hidrocarburilor aromatice sau amestecurilor de hidrocarburi aromatice și olefine, în prezența unui catalizator zeolitic.

Este cunoscut faptul că materialele zeolitice atât naturale, cât și sintetice, au proprietăți catalitice pentru diverse tipuri de conversie a hidrocarburilor. Anumite materiale zeolitice sunt aluminosilicați cristalini poroși, ordonați, având o structură cristalină definită, determinată de difracția cu raze X, în care există un număr mare de cavități mai mici care pot fi interconectate cu un număr de canale sau pori mai mici. Aceste cavități și pori au dimensiunea uniformă într-un material zeolitic specific. Din moment ce dimensiunile acestor pori pot accepta moleculele de adsorbție de anumite dimensiuni, în timp ce le resping pe cele de dimensiuni mai mari, aceste materiale au ajuns să fie cunoscute sub denumirea de "site moleculare" și sunt utilizate în diverse moduri pentru a profita de avantajele acestor proprietăți. Aceste site moleculare, atât naturale, cât și sintetice, includ o gamă largă de silicați cristalini, care conțin ioni pozitivi. Acești silicați pot fi descriși ca o structură tri-dimensională rigidă de SiO_4 și oxidul elementului din Grupa IIIA a Tabelului Periodic, de exemplu AlO_4 , în care tetraedrele sunt reticulate prin împărțirea atomilor de oxigen, prin care raportul dintre atomii elementului din grupa IIIA, de exemplu, aluminiu, este echilibrată prin incluziunea în cristal a unui cation, de exemplu un metal alcalin sau un cation de metal alcalino-pământos. Acesta poate fi exprimat în cazul în care raportul dintre elementul din grupa IIA, de exemplu aluminiu, și numărul de diverși cationi ca $\text{Ca}/2$, $\text{Sr}/2$, No , K sau Li este egal cu unitatea. Un tip de cation poate fi schimbat, în întregime sau parțial, cu un alt tip de cation utilizând tehnicile de schimb de ioni într-un mod convențional. Cu ajutorul unui astfel de schimb de cationi a fost

posibilă modificarea proprietăților unui silicat dat prin alegerea potrivită a cationului.

Tehnicile anterioare au dus la formularea unei mari variații de zeoliți sintetici. Mulți din acești zeoliți s-au desemnat prin litere sau alte simboluri convenționale, așa cum este ilustrat de

zeolitul Z (**US 2882243**),
zeolitul X (**US 2882244**),
zeolitul Y (**US 3130007**),
zeolitul ZK-5 (**US 3247195**),
zeolitul ZK-4 (**US 3314752**),
zeolitul ZSM-5 (**US 3702886**),
zeolitul ZSM-11 (**US 3709979**),
zeolitul ZSM-12 (**US 3832449**),
zeolitul ZSM-20 (**US 3972983**),
zeolitul ZSM-35 (**US 4016245**) și
zeolitul ZSM-23 (**US 4076842**).

Raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ al unui zeolit dat este adesea variabil. De exemplu, zeolitul X poate fi sintetizat cu rapoartele $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2 la 3; zeolitul Y de la 3 la 6. La unii zeoliți, limita superioară a raportului $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ este nemărginită. ZSM-5 este unul din aceste exemple în care raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ este de cel puțin 5 până la limitele tehnicilor de măsurare analitică actuale. Brevetul **US 3941871** face cunoscut un silicat cristalin, poros făcut dintr-un amestec de reacție ce nu conține alumina adăugată deliberat în amestec și care prezintă modelul de difracție cu raze X caracteristic pentru ZSM-5. Brevetele **US 4061724**, **4073065** și **4104294** descriu silicați cristalini cu conținut variat de alumina și metal.

Zeoliții au fost utilizați în trecut pentru producerea hidrocarburilor aromatice din hidrocarburi alifatică. De exemplu, brevetul **US 3756942** evidențiază un proces pentru transformarea materiilor prime parafinice în zeoliți ca, de exemplu ZSM-5, pentru a produce o varietate de produse de hidrocarbonate. Chimia de bază care se ocupă de această conversie este extrem de complexă. În special, un număr de reacții simultane și uneori care intră în compoziție una cu cealaltă au loc pentru a produce o varietate de produse care pot,

la rândul lor, să reacționeze pentru a forma alte produse diferite. Aceste reacții posibile includ cracarea parafinelor, aromatizarea olefinelor, alchilarea și dezalchilarea hidrocarburilor aromatice. Produsele de conversie a materiilor prime parafinice C_5^+ pe catalizator ZSM-5 includ hidrocarburi aromatice cu 6 ... 8 atomi de carbon, olefine cu 2 ... 4 atomi de carbon, hidrocarburi aromatice C_9^+ și parafine cu 1 ... 3 atomi de carbon. Din aceste produse cele mai dorite sunt hidrocarburile aromatice cu 6 ... 8 atomi de carbon și olefinele cu 2 ... 4 atomi de carbon. Hidrocarburile aromatice cu 6 ... 8 atomi de carbon, de exemplu, benzen, toluen, xilen și etilenbenzen, denumite, de exemplu BTX, sunt substanțe chimice organice, valoroase, care pot fi utilizate în diverse moduri. Din moment ce BTX are o valoare octanică mare poate fi utilizat ca produs de amestec pentru realizarea benzinei octanice. Olefinele cu 2 ... 4 atomi de carbon, de exemplu, etilena, propilena și butena, sunt de asemenea, substanțe chimice organice valoroase care pot fi utilizate pentru formarea polimerilor. Prin contrast, parafinele cu 1 ... 3 atomi de carbon (metan, etan și propan), în special în amestecare, sunt substanțe chimice mai puțin valoroase, care sunt în general, utilizate pentru combustibili.

În conformitate cu brevetul **US 3755486**, hidrocarburile cu 6 ... 10 atomi de carbon se supun dehidrociclizării în benzen și alchilbenzeni în prezența unui zeolit X sau Y de Li, Na sau K sau faujesit impregnat cu 0,3 până la 1,4% Pt.

Brevetul **US 3760024** evidențiază aromatizarea unei materii care conține parafine și/sau olefine cu 2 ... 4 atomi de carbon în absența hidrogenului adăugat utilizând ZSM-5 drept catalizator.

În conformitate cu brevetul **US 3855115**, aromatizarea hidrocarburilor este realizată utilizând ZSM-5 schimbat cu reniu.

Fracțiunile Nafta alifatică sunt îmbunătățite până la produse cu conținut ridicat de hidrocarburi aromatice prin pro-

cesul prezentat în brevetul **US 3890218**. Procesul utilizează un catalizator zeolit ca de exemplu ZSM-5 în care au fost încorporate unul sau mai multe metale care măresc activitatea de aromatizare a zeolitului, de exemplu zinc sau cadmiu.

În procesul prezentat în brevetul **US 4347394** fracțiunile nafta ușoare de distilare primară și amestecuri similare sunt transformate în amestecuri aromatice, în principal, benzen, utilizând un zeolit cu dimensiunea intermediară a porilor conținând un metal din grupa VIII, de exemplu ZSM-5, care a fost substanțial eliberat de aciditate prin tratarea cu un compus de metal alcalin, de exemplu NaOH.

Materiile prime gazoase care conțin etan sunt transformate în amestecuri de benzen, toluen și xilen ("BTX") în procesul prezentat în brevetul **US 4350835**, utilizând zeolit care conține galiu, ca de exemplu ZSM-5. Un catalizator similar conținând toriu este evidențiat în brevetul **US 4629818**.

Brevetul **US 4435283** prezintă o metodă pentru dehidrociclizarea alcanilor utilizând drept catalizator un zeolit cu pori mari care conține un metal din grupa VIII, care la rândul lui conține un metal alcalinopământos de exemplu zeolit X, Y sau L conținând Pt și bariu.

În conformitate cu procesul prezentat în brevetul **US 4720602**, hidrocarburi alifatică cu 2 la 12 atomi de carbon sunt transformate în hidrocarburi aromatice pe un catalizator de zeolit, de exemplu ZSM-5 care a fost activat cu zinc.

Procedeele cunoscute prezintă dezavantaje legate de activitatea mediocră a catalizatorilor utilizați ceea ce conduce la o selectivitate relativ scăzută a procesului.

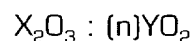
Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că zeolitul este sintetic, cristalin și poros și are, în forma sa calcinată, caracteristicile de difracție a razelor X prezentate în tabelul următor:

Densitatea interplanară d(A)	Intensitatea relativă, $I/I_0 \times 100$
30,0 ± 2,2	0 - 40
22,1 ± 1,3	0 - 20
12,36 ± 0,4	20 - 100
11,03 ± 0,2	20 - 60
8,83 ± 0,14	20 - 100
6,86 ± 0,14	0 - 40
6,18 ± 0,12	20 - 100
6,00 ± 0,10	0 - 40
5,54 ± 0,10	0 - 40
4,92 ± 0,09	0 - 20
4,64 ± 0,08	0 - 20
4,41 ± 0,08	0 - 40
4,25 ± 0,08	0 - 20
4,10 ± 0,07	0 - 60
4,06 ± 0,07	0 - 60
3,91 ± 0,07	20 - 100
3,75 ± 0,06	0 - 40
3,56 ± 0,06	0 - 60
3,42 ± 0,06	60 - 100
3,30 ± 0,05	0 - 40
3,20 ± 0,05	0 - 40
3,14 ± 0,05	0 - 40
3,07 ± 0,05	0 - 20
-	-
2,82 ± 0,05	0 - 20
2,78 ± 0,05	0 - 20
2,68 ± 0,5	0 - 20
2,59 ± 0,05	0 - 20

Conform invenției, aceste valori ale difracției cu raze X au fost determinate prin tehnici standard. Radiația a fost dubletul K-*alfa* de cupru și a fost, de asemenea, utilizat un difractometru prevăzut cu un numărător de scintilații și un computer. Înălțimile picurilor X, și pozițiile ca funcție de 2θ , unde θ este unghiul Bragg, au fost determinate utilizând algoritmi de pe computerul asociat difractometrului. Din acestea au fost determinate intensitățile relative, $100 I/I_0$, unde I_0 este intensitatea liniei celei mai puternice sau pic-ului și d(ons) distanța interplanară în Unități Angstrom (Å), corespunzătoare liniilor înregistrate. În tabelele I și II intensitățile relative sunt date în simboluri, și anume W = slab, M = mediu, S = puternic și VS = foarte puternic. În ceea ce privește intensitățile, acestea pot fi, în general, desemnate după cum urmează: W = 0 ... 20, M = 20 ... 40, S = 40 ... 60, VS = 60 ... 100.

Trebuie să se înțeleagă că aceste modele de difracție cu raze X sunt caracteristice tuturor speciilor de zeolit. Forma de sodiu ca și celelalte forme cationice revelează, în principal, același model cu unele modificări minore în distanța interplanară și variații în intensitatea relativă. Pot apare și alte variații minore depinzând de Y și X, de exemplu raportul molar siliciu la aluminiu al unei anumite probe cât și gradul său de tratament termic.

Zeolitul utilizat drept catalizator în procesul prezentat în această invenție, are în general o compoziție care implică relația molară:



unde X este un element trivalent, ca de exemplu aluminiu, bor, fier și/sau galiu, preferabil aluminiu, Y este un element tetravalent ca siliciu și/sau germaniu, preferabil siliciu, și n este cel puțin 10, de obicei 10 ... 150, mai uzual 10 ... 60 și preferențial 20 ... 40. Sub forma sintetizată, zeolitul are o formă, pe bază anhidră și în moli de oxizi pe n moli de YO_2 , după cum urmează:

$(0,005 \dots 0,1)\text{Na}_2\text{O} : (1-4)\text{R}:\text{X}_2\text{O}_3:n\text{YO}_2$ unde R este compus organic. Componentele Na și M sunt asociate cu zeolitul ca rezultat al prezentei lor în timpul cristalizării și sunt ușor de îndepărtat prin metodele convenționale de post-cristalizare.

Zeolitul utilizat este stabil din punct de vedere termic și prezintă o suprafață mare (mai mare de $400 \text{ m}^2/\text{gm}$ măsurată prin testul BET/Brucnauer, Emmet și Teller/) și o capacitate mare de sorbție în comparație cu structuri cristaline similare. În special, zeolitul prezintă valori de adsorbție de echilibru mai mari de 4,5% în greutate, de obicei mai mari de 7% în greutate pentru vaporii de ciclohexan, mai mari de 10% în greutate pentru vaporii de n-hexan și mai mari de 10% în greutate pentru vaporii de apă. Așa cum este evident din formula de mai sus, este sintetizat aproape liber de cationi de Na. De aceea, poate fi utilizat ca un catalizator cu activitate acidă fără o etapă de schimb. În măsura dorită, totuși, cationii originali de sodiu și materialului sintetizat pot fi înlocuiți în conformitate cu tehnicile bine cunoscute, cel puțin parțial, prin schimb de ioni cu alți cationi. Cationii de înlocuire preferați includ ioni de metale, de hidrogen, precursor de hidrogen, de exemplu, amoniu, ioni și amestecuri ale acestora. Cationii cei mai preferați sunt cei care orientează activitatea catalizatorului pentru procesul de conversie de aici. Acestea includ hidrogen, metale pământoase rare și metale din grupele IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB și VIII ale tabelului periodic al elementelor.

Înainte de utilizarea drept catalizator, în cele de față, zeolitul ar trebui supus unui tratament termic pentru îndepărtarea parțială sau totală a oricărui constituent organic prezent.

Catalizatorul zeolitic utilizat aici poate fi, de asemenea, utilizat în combinație intimă cu o componentă de hidro-

genare, ca de exemplu wolfram, vanadiu, molibden, reniu, nichel, cobalt, crom, mangan sau un metal nobil ca de exemplu platină sau paladiu, unde trebuie să fie realizată funcția hidrogenare-dehidrogenare. O astfel de componentă poate fi introdusă în compoziția catalitică prin concretizare, schimbată în compoziție până când un element din grupa IIIA, de exemplu aluminiu, este în structură, impregnat în ea sau amestecat intim, fizic cu aceasta. O astfel de componentă poate fi impregnată în sau pe zeolit astfel, de exemplu, în cazul platinei, prin tratarea zeolitului cu o soluție care conține un ion de platină.

Astfel, compusul potrivit de platină pentru acest scop include acid cloroplatinic, clorură platinoasă și diverși compuși care conțin complexul amino-platinice.

Înainte de utilizarea sa în procesul din acea tă invenție, zeolitul trebuie deshidratat, cel puțin parțial. Aceasta poate fi făcută prin încălzirea zeolitului la o temperatură în domeniul de la 200 la 595°C , într-o atmosferă de aer și azot, la presiuni atmosferice, subatmosferice și supraatmosferice, timp de 30 min la 48 h. Deshidratarea poate fi, de asemenea, realizată la temperatura camerei, prin așezarea materialului cristalin sub vid, dar în acest caz este cerut un timp mai îndelungat pentru a obține o valoare suficientă de deshidratare. Zeolitul utilizat în prezenta invenție poate fi pregătit dintr-un amestec de reacție care conține surse de alcalii sau metal alcalino-pământos (M), de exemplu, sodiu sau potasiu, cation, un oxid de element trivalent X, de exemplu aluminiu, un oxid de al unui element tetravalent, X, de exemplu siliciu, un agent organic de direcționare (R) sub formă de hemometilenimină și apă, amestecul de reacție respectiv având o compoziție, în ceea ce privește rapoartele molare ale oxizilor, în următoarele domenii:

Reactanți	Util	Preferat
YO_2/X_2O_3	10 ... 60	10 ... 40
H_2O/YO_2	5 ... 100	10 ... 50
HO^-/YO_2	0,01 ... 1,0	0,1 ... 0,5
M/YO_2	0,01 ... 2,0	0,1 ... 1,0
R/YO_2	0,05 ... 1,0	0,1 ... 0,5

Intr-o metodă de sinteză preferată, reactantul YO_2 solid, de exemplu cel puțin 30% în greutate YO_2 solid. În cazul în care YO_2 este bioxid de siliciu care conține cel puțin 30% în greutate bioxid de siliciu solid, de exemplu Ultrasil (SiO_2 - pulverizată uscat, precipitată, care conține 90% în greutate SiO_2) sau HiSiL (un bioxid de siliciu hidratat precipitat care conține 87% în greutate SiO_2 , 6% în greutate H_2O liber și 4,5% în greutate H_2 de hidratare și având o dimensiune a particulelor de 0,02 microni) favorizează formarea cristalelor din amestecul de mai sus. Dacă o altă sursă de oxid de siliciu, de exemplu Q-Brand (un silicat de sodiu care se compune din 28,8% în greutate SiO_2 , 8,9% în greutate Na_2O și 62,3% în greutate H_2O) este utilizat, cristalizarea poate avea loc mai încet dacă oricare din zeolitul cerut și fazele impurităților altor structuri cristaline, de exemplu ZSM-12, poate fi produsă. Preferabil, de aceea YO_2 , de exemplu silicea, conține cel puțin 30% în greutate YP_2 solid și preferabil cel puțin 40% în greutate YO_2 solid, de exemplu silice.

Cristalizarea poate fie efectuată în condiții statice sau de agitare într-un vas reactor potrivit, ca de exemplu, recipiente căptușite cu polipropilenă sau teflon sau autoclave din oțel inoxidabil. Cristalizarea este, în general realizată la temperatura de 80 la 225°C, timp de 25 h la 60 zile. De aceea, cristalele sunt separate de lichid și recuperate.

Cristalizarea este facilitată în prezenta a cel puțin 0,01%, preferabil 0,10% sau chiar 1%, de nuclei de cristalizare bazat pe greutatea totală a

produsului cristalin.

Înainte de utilizarea în procesul din prezenta invenție, zeolitul se combină, preferabil, cu un alt material care să fie rezistent la temperaturi și la alte condiții utilizate în procesul prezentei invenții. Astfel de materiale includ materiale active și inactive, sintetice sau naturale cât și materiale anorganice, ca de exemplu, argilă, SiO_2 și/sau oxizi metalici ca de exemplu alumina. Cel din urmă urmă poate apare natural sau sub forma precipitatelor gelatinoase sau a gelurilor incluzând amestecuri de silice și oxizi metalici. Utilizarea unui material prezent în zeolitul inițial, sau combinat ca acesta în timpul sintezei sale, care el însuși este catalitic activ poate modifica conversia și/sau selectivitatea catalizatorului. Materialele inactive servesc drept diluanți pentru a putea dirija conversia astfel încât produsele să poată fi obținute economic și ordonat fără utilizarea altor mijloace. Aceste materiale pot fi încorporate în argilele care apar natural de exemplu bentonită sau caolin, pentru îmbunătățirea rezistenței la fisurare a catalizatorului în condiții de lucru comerciale. Materialele respective, adică argilele, oxizii, etc. funcționează ca lianți pentru catalizator. Se dorește asigurarea unui catalizator având o rezistență bună la fisurare pentru ca în timpul utilizării să nu se descompună în materiale sub formă de pudră. Acești lianți argiloși au fost utilizați în mod normal numai pentru scopul de îmbunătățire a rezistenței la măcinare a catalizatorului.

Argilele care apar natural includ montmorilonita și familia caolinului, ca subbentonitele și caolinele cunoscute sub

denumirile de argile Dixic, McNamee, Georgia și Florida și altele în care constituentul mineral principal este halosita, osolinita, dickita, nacrita sau ansuxita. Aceste argile pot fi utilizate în stare brută sau supuse calcinării, tratamentului termic sau modificării chimice. Lianții utili pentru compunerea cu zeolitul includ, de asemenea, oxizi anorganici, în special alumina.

În plus, față de materialele de mai sus, prezentul zeolit poate fi asociat cu un material de legare poros, ca de exemplu SiO_2 -alumină, SiO_2 -magnezie, SiO_2 -zirconie, SiO_2 -torio, SiO_2 -berilie, SiO_2 -titanie cât și compoziții ternare, ca de exemplu SiO_2 -aluminătorio, SiO_2 -alumină-zirconie, SiO_2 -alumină-magnezie și SiO_2 -magnezie-zirconie. Poate fi, de asemenea, avantajoasă asigurarea a cel puțin unei părți din materialele de legare menționate în formă coloidală astfel încât să faciliteze extruziunea componentei (componentelor) catalitice legate.

Proporțiile relative de zeolit și material de legare oxid anorganic variază mult, cu conținutul cristalelor de la 1 la 90% în greutate și, mai uzual, în special când compoziția este pregătită sub formă de granulă, în domeniul de la 2 la 80% în greutate din compozită.

Stabilitatea catalizatorului din prezenta invenție poate fi mărită prin tratare cu abur care se efectuează prin contactarea zeolitelui cu 5 ... 100% abur la o temperatură de cel puțin 300°C (preferabil 300 ... 650°C cel puțin o oră (preferabil 1 ... 200h) la o presiune de 101 ... 2500 kPa. Într-o alcătuire mai specială, catalizatorul se poate supune tratării cu abur 75 ... 100%, la 315 ... 500°C și presiunea atmosferică timp de 2 ... 25 h.

Curentul de alimentare pentru acest proces conține cel puțin 20%, preferabil cel puțin 50% în greutate, din cel puțin o hidrocarbură alifatică care conține 2 ... 12 atomi de carbon. Hidrocarbura poate avea catenă liniară, deschisă sau ciclică și poate fi saturată sau nesaturată. Unele hidrocarburi studiate sunt etan, propan, propilenă n-butan, n-butenă, izobutena, izobutan, pentani ciclici cu catenă dreaptă

sau ramificată, pentene, hexani, hexena, heptani, heptene, octani, octene, nonani, nenone, decani, undecani, decene, undecene, dodecani și dodecene. O materie primă hidrocarburată deosebit de utilă este un rafinat rezultat prin extracția cu solvenți a hidrocarburilor aromatice. Exemple de astfel de tratamente de extracție cu solvent sunt descrise la paginile 706 ... 709 din *Krik-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed.III, vol.9, John Eiley and Sons, 1980. O astfel de materie primă hidrocarbonată este un rafinat Udex, a cărui compoziție tipică este următoarea: 6,20% C_5 , 0,19% C_5 , 45,80% C_6 , 8,49% C_6 , 27,93% C_7 , 3,56% C_7 , 1,87% C_8 , 0,39% benzen, 3,85% toluen, 6,34% EB, 0,39% xilen, 1,18% C_9^+ aromatice.

Un alt curent de alimentare potrivit este o fracțiune nafta primară, cracată termic sau hidrocracată sau orice altă fracțiune nafta care conține una sau mai multe parafine cu 2 ... 12 atomi de carbon. Fracțiunile nafta prezintă temperaturi de fierbere până la 400°F (204°C) sau fracțiuni nafta ușoare prezentând un punct de fierbere în domeniul de la 80 la 250°F (27 la 120°C).

Procesul de conversie a hidrocarburilor din această invenție este realizat prin contactarea materiei prime cu zeolitul de mai sus într-o zonă de reacție, ca de exemplu, un pat fluid sau fix de compoziție catalitică în condiții de conversie eficiente. Într-o alcătuire tipică a procesului invenției, curentul de alimentare este introdus în zona de reacție la o temperatură în domeniul de 316°C (600°F) la 760°C (1400°F), o presiune în domeniul de la presiunea atmosferică la 2860 kPa (400 psig) și o viteză spațială orară a lichidului (LHSV) de 0,1 la 100. Preferabil, temperatura utilizată este 400 la 680°C (750 ... 1250°F), preferabil 450 ... 590°C (800 ... 1100°F), presiunea este 445 ... 1825 kPa (50 ... 250 psig) și LHSV este 0,5 ... 5.

Selectivitatea hidrocarburilor aromatice ale catalizatorului din prezenta invenție pare să fie influențată de activitatea acidică a zeolitelui. O măsură a

activității acidice este valoarea alfa, care este o indicare aproximativă a crăcării catalitice a zeolitului în comparație cu cea a unui catalizator standard.

Valoarea alfa reprezintă raportul relativ (raportul conversiei normale a hexanului pe volumul catalizatorului pe unitatea de timp) în comparație cu catalizatorul de crăcare bioxid de siliciu-alumină luat ca având o valoare alfa 1 (constanta raportului = 0,016 sec⁻¹). Testul pentru măsurarea valorii alfa utilizat aici este descris în *J.Catalytic*, 61, p. 390 - 396 (1980).

Astfel, într-o primă alcătuire a prezentei invenții, zeolitul utilizat are o valoare alfa care nu depășește 150. Preferabil, valoarea alfa a zeolitului nu depășește 50 și, preferabil, nu depășește 10. Totuși, zeolitul din prima alcătuire trebuie să posede o oarecare aciditate, astfel, încât, când ig al catalizatorului zeolitic finisat este în suspensie în 100 ml apă, prezintă un pH mai mic de 8 și preferabil mai mic de 7.

Producerea unui zeolit cu o valoare alfa atât de mică poate fi efectuată prin diverse tehnici incluzând (a) sintetizarea zeolitului cu un raport mare bioxid de siliciu/alumină, (b) tratarea cu abur, (c) tratare cu abur urmată de dezaluminare și (d) substituirea aluminiului cu alt metal trivalent, de exemplu bor. În cazul tratării cu abur, zeolitul poate fi expus la abur la temperaturi ridicate în domeniul de la 260 la 650°C (500 la 1200°F) și preferabil 400 la 540°C (750 la 1000°F). Acest tratament poate fi realizat într-o atmosferă de 100% abur sau într-o atmosferă conținând abur și un gaz care este substanțial inert față de zeolit. Un tratament similar poate fi realizat la temperaturi mai mici utilizând presiune ridicată, de exemplu la 180 până la 370°C (350 la 700°F) și de la 1000 la 20200 kPa (10 la 200 atmosfere). Detalii despre câteva proceduri de tratare cu abur pot fi obținute din brevetele **US 4325994**, **4374296** și **4418235**.

Cu excepția sau pe lângă oricare din următoarele proceduri, aciditatea zeolitului poate fi redusă prin tratarea cu

un material de bază, de exemplu un hidroxid sau o sare bazică a unui metal alcalin sau metal alcalino-pământos ca hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, nitrat de sodiu, hidroxid de potasiu, carbonat de potasiu, hidroxid de calciu, carbonat de calciu, hidroxid de bariu și carbonat de bariu.

Într-o a doua alcătuire, zeolitul utilizat nu prezintă nici o activitate acidă semnificativă. Expresia "esențial neacid" se referă la o formă finită a catalizatorului, adică zeolitul incluzând componente ale metalelor din grupa VII (la care se face referire în continuare) cât și un liant opțional, care prezintă un pH de cel puțin 8, și preferabil de cel puțin 9, așa cum a fost măsurat când 1 g al catalizatorului a fost suspendat în 100 ml de apă. În termeni funcționali expresia "esențial neacid" se referă la o formă a zeolitului atunci când este utilizat pentru a cataliza conversia, n-octanului în xileni prin dehidrociclizare producând o cantitate de o-xilen care depășește valoarea de echilibru a o-xilenei în condițiile selectate ale conversiei.

O formă esențial neacidă a zeolitului utilizat aici poate fi obținută prin reducerea conținutului acid al zeolitului prin schimb ionic cu cationi din grupa IA și/sau IIA, preferabil care urmează după includerea metalului din grupa VIII. Surse potrivite de cationi din grupa IA și grupa IIA includ hidroxidul sau sărurile de bază al metalelor alcaline sau metalelor alcalino-pământoase, ca de exemplu hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu, bicarbonat de sodiu, hidroxid de potasiu, carbonat de potasiu, hidroxid de calciu, carbonat de calciu, hidroxid de bariu, carbonat de bariu și hidroxid de ceriu.

În prima și a doua alcătuire descrise mai sus, care utilizează un zeolit cu aciditate redusă sau esențial ne-acid este necesar ca, catalizatorul final să conțină cel puțin un metal din grupa VIII.

Expresia "specii de metal din grupa VIII" așa cum este utilizată în continuare se referă la metal ca, platină, paladiu, iridiu, reniu și rodiu; combinații ale acestor metale și compuși ai acestora. Metalele preferate sunt platina și paladiul și, din

acestea, platina este preferată. Componenta metalului din grupa VIII poate fi asociată fizic și/sau chimic cu zeolitul și/sau orice liant sau material legare cu care zeolitul poate fi compus. De exemplu, speciile metalelor din grupa VIII acestea pot fi impregnate în zeolit după ce sunt formate sau metalul poate fi inclus în amestecul de reacție din care se formează zeolitul. De exemplu, în cazul platinei, zeolitul poate fi tratat cu o soluție care conține un ion de platină. Astfel, compușii de platină adecvați pentru acest scop includ acidul cloroplatinic, clorura platinoasă și oricare din diverșii compuși care conțin un complex platină-amină. Cantitatea de metal din grupa VIII prezentă la zeolit poate varia de la 0,01 la 5,0% în greutate, preferabil 0,1 la 2,0% în greutate și mai preferabil 0,2 la 1,0% în greutate din greutatea zeolitului.

Pentru a mări în continuare selectivitatea, zeoliții cu aciditate redusă și fără aciditate din prima și respectiv a doua alcătuire pot fi asociați în continuare ca una sau mai multe specii de elemente ca de exemplu staniu, indiu, taliu, plumb și/sau sulf.

Procedeu conform invenției prezintă avantaje prin faptul că asigură o selectivitate mărită pentru același grad de conversie, comparativ cu procedeele cunoscute.

În continuare, se dau exemple de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1 ... 8, care reprezintă:

- fig. 1 - 5, reprezintă modele de difracție cu raze X ale produselor din material cristalin calcinat, conform exemplilor 1, 3, 4, 5 și respectiv 7;

- fig. 6 - 8, sunt reprezentări grafice ale diverșilor parametri (selectivitate, conversie, randament) în procesul de transformare a hidrocarburilor alifactice conform invenției.

În exemple dacă nu se specifică altfel, toate părțile sunt în greutate. Ori de câte ori datele de sorbție sunt detaliate pentru compararea capacităților de sorbție pentru apă, ciclohexan și/sau n-hexan, ele au fost valori de adsorbție la echilibru determinate după cum urmează:

O probă cântărită de adsorbant calcinat a fost contactată cu vaporii adsorbantă pari doriți într-o cameră de adsorbție, vidată la mai puțin de 1 mm Hg și contactată cu 1,6 kPa (12 Torr) vaporii de apă sau 5,3 kPa (40 Torr) de n-hexan sau 5,3 kPa (40 Torr) de vaporii de ciclohexan, la presiuni mai mici decât presiunea de echilibru vaporii-lichid a adsorbantului respectiv la 90°C. Presiunea a fost menținută constantă (în domeniul de aproximativ $\pm 0,5$ mm Hg) prin adăugarea vaporilor de adsorbat controlați de un manometru în timpul perioadei de adsorbție, care nu a depășit aproximativ 8 h. Pe măsură ce adsorbantul a fost adsorbit de materialul cristalin al zeolitului, scăderea presiunii a dus la deschiderea supapei manometrului care primea mai mulți vaporii de adsorbat în cameră pentru restabilirea presiunilor de comandă de mai sus. Sorbția s-a terminat când modificarea presiunii nu a mai fost suficientă pentru activarea manometrului. Creșterea greutatea a fost calculată drept capacitatea de adsorbție a probei în g/100 g de adsorbant calcinat. Zeolitul utilizat în procesul din prezenta invenție prezintă întotdeauna valori de adsorbție la echilibru mai mari de 10% în greutate pentru vaporii de apă, mai mari de 4,5% în greutate, de obicei mai mari de 7% în greutate pentru vaporii de n-hexan.

Când se examinează valoarea alfa se constată că valoarea alfa este o indicație aproximativă a activității de cracare catalitică în comparație cu un catalizator standard și este o constantă ce reprezintă raportul relativ (raportul conversiei normale a hexanului pe volumul catalizatorului în unitatea de timp). Se bazează pe activitatea unui catalizator de cracare a bioxidului de siliciu-alumină foarte activ luat ca etalon, având un alfa 1 (constante raportului = 0,016 sec⁻¹). Testul alfa utilizat aici este descris în J.Catalysis, 61, p. 390 ... 396 (1980).

Exemplul 1. 1 parte de aluminat de sodiu (43,5% Al₂O₃, 32,2% Na₂O, 25,6% H₂O) s-a dizolvat într-o soluție conținând 1 parte de soluție NaOH 50% și 103,13 părți H₂O. La aceasta s-au adă

ugat 4,50 părți hexametenimină. Soluția rezultată s-a adăugat în 8,55 părți de Ultrasil, un bioxid de siliciu uscat prin pulverizare, precipitat (aproximativ 90% SiO_2).

Amestecul de reacție a avut următoarea compoziție în rapoarte molare: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30,0$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,18$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 44,9$; $\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,18$; $\text{R}/\text{SiO}_2 = 0,35$ este hexametenimină.

Amestecul a fost cristalizat într-un reactor de oțel inoxidabil, cu agitare, la 150°C , timp de 7 zile. Produsul cristalin a fost filtrat, spălat cu apă și uscat la 120°C . După o calcinare de 20 h la 538°C , modelul de difracție cu raze X a conținut datele prezentate în tabelul III. Figura 1 prezintă modelul de difracție cu raze X al produsului calcinat. Capacitățile de sorbție ale materialului calcinat au fost măsurate ca fiind H_2O 15,2% în greutate, ciclohexan 14,6% în greutate, n-hexan 16,7% în greutate.

Suprafața materialului cristalin calcinat a fost măsurată ca fiind $494 \text{ m}^2/\text{g}$.

Compoziția chimică a materialului necalcinat a fost determinată ca fiind : (componente în greutate) : 66,9% SiO_2 , 5,40% Al_2O_3 , 0,03% Na, 2,27% H, 76,3% cenușă. Raportul molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - 21,1.

Tabelul 3

Grade 2-Teta	Distanța interplanară [Å]	I/I ₀
2,80	31,55	25
4,02	21,98	10
7,10	12,45	96
7,95	11,12	47
10,00	8,85	51
12,90	6,86	11
14,34	6,18	42
14,72	6,02	15

15,90	5,57	20
17,81	4,98	5
20,20	4,40	20
20,91	4,25	5
21,59	4,12	20
21,92	4,06	13
22,67	3,92	30
23,70	3,75	13
24,97	3,57	15
25,01	3,56	20
26,00	3,43	100
26,69	3,31	14
27,75	3,21	15
28,52	3,13	10
29,01	3,08	5
29,71	3,01	5
31,61	2,830	5
32,21	2,779	5
33,35	2,687	5
34,61	2,592	5

Exemplul 2. O porțiune din produsul cristalin calcinat din exemplul 1 a fost testată prin testul alfa și s-a constatat că are o valoare *alfa* egală cu 224.

Exemplul 3 - 5 Trei amestecuri de reacție de sinteză separate au fost preparate cu compozițiile indicate în tabelul IV. Amestecurile au fost preparate cu aluminat de sodiu, hidroxid de sodiu. Ultrasil, hexametenimină (R) și apă. Amestecurile au fost menținute la 150°C , 143°C și respectiv 150°C , timp de 7, 8 și respectiv 6 zile în autoclave din oțel inoxidabil la presiune autogenă. Solidele au fost separate de orice componente nereacționate, prin filtrare și apoi spălate cu apă, urmată de uscarea la 120°C .

Cristalele produsului au fost analizate prin difracție cu raze X, sorbție, analize de suprafață și chimice și rezultatele au fost prezentate în tabelul IV și figurile 2, 3 și 4. Măsurătorile sorbției și suprafeței au fost ale produsului calcinat.

Tabelul 4

Condiții de reacție	Exemplul:		
	3	4	5
Amestecuri de sinteză, rapoarte molare			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30,0	30,0	30,0
OH/SiO ₂	0,18	0,18	0,18
H ₂ O/SiO ₂	19,4	19,4	44,9
Na/SiO ₂	0,18	0,18	0,18
R/SiO ₂	0,35	0,35	0,35
Compoziția produsului, procente în greutate			
SiO ₂	64,3	68,5	74,5
Al ₂ O ₃	4,85	5,58	4,87
Na	0,08	0,05	0,01
N	2,40	2,33	2,12
Ash	77,1	77,3	78,2
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , raport molar	22,5	20,9	26,0
Absorbție, procente în greutate			
H ₂ O	14,9	13,6	14,6
Ciclohexan	12,5	12,2	13,6
n-hexan	14,6	16,2	19,0
Suprafața, m ² /g	481	492	487

Exemplul 6. Cantitățile produselor silicate cristaline calcinate (538°C timp de 3 h) din exemplele 3, 4 și 5 au fost testate prin testul alfa și s-a constatat că au valori alfa de 227, 180 și respectiv 187.

Exemplul 7. Pentru a demonstra prepararea în continuare a zeolitului prezent, 4,49 părți de hexametilenimină au fost adăugate într-o soluție conținând 1 parte aluminat de sodiu, 1 parte soluție

NaOH 50% și 44,19 părți de H₂O. În soluția combinată s-au adăugat 8,54 părți de bioxid de siliciu Ultrasil. Amestecul a fost cristalizat cu agitare la 145°C, timp de 59 h și produsul rezultat a fost spălat cu apă și uscat la 120°C.

Modelul de difracție cu raze X al cristalelor uscate ale produsului este prezentat în fig. 5. Rezultatele analizelor compoziției chimice a produsului, suprafeței și absorbției sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Compoziția produsului (necalcinat)	
C	12,1% în greutate
N	1,98% în greutate
N ₂	640 ppm
Al ₂ O ₃	5,0% în greutate
SiO ₂	74,9% în greutate
raport molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	
Absorbție, % în greutate	
ciclohexan	9,1
n-hexan	14,9
H ₂ O	16,8
Suprafața, m ² /g	479

Exemplul 8. 25 g de produs cristalin solid din exemplul 7 au fost calcinate într-o atmosferă de azot la 538°C timp de 5 h, urmată de purjare cu 5% oxigen (echilibru N₂) alte 16 h, la 538°C.

Probe individuale de 3 g din materialul calcinat au fost supuse schimbului de ioni cu 100 ml de soluție 0,1 N TEABr, TPABr și LACl₃. Fiecare schimb a fost

efectuat la temperatura ambiantă timp de 24 h și repetat de 3 ori. Probele au fost colectate prin filtrare, spălare cu apă pentru a nu mai prezenta halogenuri și uscate. Compozițiile probelor sunt prezentate în tabelul de mai jos care demonstrează capacitatea de schimb a silicatlui cristalin prezent pentru diferiți ioni.

Caracteristici	Ioni de schimb		
	TEA	TPA	La
Compoziția ionică, % în greutate			
Na	0,095	0,089	0,063
N	0,30	0,38	0,03
C	2,89	3,63	-
La			1,04

Exemplul 9. Probele schimbate cu La din exemplul 8 au fost trecute prin site de la 14 la 25 mesh și apoi calcinate în aer la 538°C timp de 3 h. Materialul calcinat a avut o valoare alfa de 173.

Exemplul 10. Materialul având ca ioni de schimb La al probei calcinate din exemplul 9 a fost sever tratat cu abur 100% la 649°C timp de 2 h. Proba tratată cu abur a avut o valoare alfa de 22, demonstrând că zeolitul a avut o stabilitate foarte bună sub tratament hidrotermal sever.

Exemplul 11 Acest exemplu ilustrează prepararea prezentului zeolit unde X din formula generală, supra, este bor. Acidul boric, 2,59 părți s-a adăugat la o soluție conținând 1 parte de 45% soluție KOH și 42,96 părți H₂O. La aceasta s-a adăugat 8,56 părți de bioxid de siliciu Ultrasil și amestecul a fost omogenizat perfect. O cantitate de 3,88 părți de hexametenimină s-au adăugat la amestec.

Amestecul de reacție a avut următoarea compoziție în rapoarte molare: SiO₂/B₂O₃ = 6,1, OH⁻/SiO₂ = 0,06, H₂O/SiO₂ = 19,0, K/SiO₂ = 0,06, R/SiO₂ = 0,30, unde R este hexametenimină.

Amestecul a fost cristalizat într-un reactor de oțel inoxidabil, cu agitare, la 150°C, timp de 8 zile. Produsul cristalin a fost filtrat, spălat cu apă și uscat la 120°C. O porțiune din produs a fost calcinată timp de 6 h la 540°C și s-au

constatat următoarele capacități de absorbție, părțile fiind date % în greutate: H₂O (12 Torr) 11,7, Ciclohexan (40 Torr) 7,5, n-hexan (40 Torr) 11,4.

Suprafața materialului cristalin calcinat a fost măsurat (BET) ca fiind de 405 m²/g.

Compoziția chimică a materialului necalcinat a fost determinată ca fiind următoarea, părți % în greutate: N 1,94, Na 175 ppm, K 0,60, Bor 1,04, Al₂O₃ 920 ppm, SiO₂ 75,9, Cenușă 74,11, raportul molar SiO₂/Al₂O₃ = 1406; raportul molar SiO₂/(Al+B)₂O₃ = 25,8.

Exemplul 12. O porțiune din produsul cristalin calcinat din exemplul 11 a fost tratată cu NH₄Cl și apoi calcinată din nou. Produsul cristalin a fost testat cu testul *alfa* și s-a constatat că valoarea alfa a fost 1.

Exemplul 13. Acest exemplu ilustrează o altă preparare a zeolitului în care X din formula generală, supra, este bor. Acid boric, 2,23 părți s-au adăugat într-o soluție de 1 parte soluție NaOH 50% și 73,89 părți H₂O. La această soluție s-au adăugat 15,29 părți de bioxid de siliciu HiSiL, urmat de 6,69 părți de hexametenimină. Amestecul de reacție a avut următoarea compoziție în rapoarte molare SiO₂/B₂O₃ = 12,3; OH⁻/SiO₂ = 0,056; H₂O/SiO₂ = 18,6; K/SiO₂ = 0,056; R/SiO₂ = 0,30 unde R este hexametenimină.

Amestecul a fost cristalizat într-un rector din oțel inoxidabil, cu agitare, la 300°C, timp de 9 zile. Produsul cristalin a fost filtrat, spălat cu apă și uscat la 120°C. Capacitățile de sorbtie ale materialului calcinat (6 h la 540°C) au fost măsurate, % părți în greutate: R₂O 14,4, diclorhexan 4,6, n-hexan 14,0.

Suprafața materialului cristalin calcinat a fost măsurată ca fiind de 438 m²/g.

Compoziția chimică a materialului necalcinat a fost determinată ca fiind următoarea; în părți în greutate: H 2,48%, Na 0,06%, Bor 0,83%, Al₂O₃ 0,50%, SiO₂ 73,4%, raportul molar SiO₂/Al₂O₃ = 249, raportul molar SiO₂/(Al+B)₂O₃ = 28,2.

O porțiune din produsul cristalin calcinat din exemplul 13 a fost testată prin testul *alfa* și s-a constatat că valoarea *alfa* a fost de 5.

Exemplele 15 - 19 și exemplele comparative 20 - 26

Exemplele 15 - 19 ilustrează conversia rafinatăului Udex a cărui compoziție este prezentată mai sus pe zeolitul din invenție pentru a asigura un amestec de produse conținând cantități substanțiale de hidrocarburi aromatice BTX împreună cu alte hidrocarburi aromatice și alifatic.

Exemplele comparative 20 ... 26 ilustrează utilizarea ZSN-5 nelegat pentru conversia aceleiași materii prime în aceleași condiții. Zeolitul utilizat în exemplele 15 ... 19 a fost produs prin adăugarea a 4,49 părți de hexametilenimină într-un amestec conținând 1,00 părți aluminat de sodiu, 1,00 părți NaOH 50%, 8,94 părți ultrasil VH3 și 44,19 părți H₂O deionizat. Amestecul de reacție a fost încălzit la 143°C (290°F) și agitat într-o autoclavă la temperatura de cristalizare. După ce cristalinitatea totală a fost obținută, majoritatea hexametileniminei a fost scoasă din

autoclavă prin distilare comandată și cristalele de zeolit au fost separate de lichidul rămas prin filtrare, spălare cu H₂ deionizată și uscate. Zeolitul a fost apoi activat prin calcinare în azot la 540°C (1000 F), urmat de schimbul de nitrat de amoniu apos, în aer la 540°C (1000°F) și o a doua calcinare în aer. Zeolitul a fost apoi tabletat, măcinat și dimensionat la 30/40 ochiuri și încărcat într-un rector cu curgere descendentă cu pat fix de catalizator la o încărcare constantă a zeolitului de 0,5 gm.

Catalizatorul rezultat a avut următoarele proprietăți (tabelul 6)

Tabelul 6

Proprietățile catalizatorului de conversiune al invenției

Proprietățile catalizatorului de conversiune al invenției	
Suprafața (BET), m ² /g	503
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (molar)	27
Na, ppm	495
Alfa	693
Proprietățile de sorbtie, procente în greutate	
H ₂ O	15,0
C ₇ H ₈	12,5
n-C ₆	16,0
Cenușă la 1000°C, procente în greutate	99,05

Condițiile de reacție pentru exemplele 15 ... 26 au fost 538°C, 100 kPa (1 atm) și 2 ... 30 WHSV.

Analiza produselor de conversie din exemplele 15 - 26 este prezentată în tabelul 7 după cum urmează.

Tabelul 7

Exemple	15	16	17	18	19	20	21
Timp de conversie, ore	1	3	4	7	9	1	2
Analiza produsului, % greutate							

RO 112722 B1

25

26

Continuare tabelul 7

Exemple	15	16	17	18	19	20	21
Timp de conversie, ore	1	3	4	7	9	1	2
Hidrogen	0,49	0,62	0,87	1,33		0,55	0,59
Metan	1,40	2,18	2,27	2,82	Hidrogen	1,03	0,95
Etan	2,58	3,82	4,00	4,59	5,60	2,20	2,20
Etilenă	3,11	3,59	3,36	2,71	2,28	3,23	3,21
Propan	9,97	14,24	15,05	15,60	16,36	7,51	7,19
Propilenă	7,95	7,54	6,43	4,48	3,39	7,76	7,77
Butani	8,72	9,57	7,75	6,60	5,99	6,27	6,17
Butene	4,60	4,53	3,80	2,44	2,09	4,80	4,92
Pentani	4,97	4,15	3,46	2,40	2,01	4,92	4,87
Pentene	1,48	1,42	1,15	0,80	0,61	1,81	1,84
Hexani	27,43	20,30	20,44	16,16	14,37	33,74	33,63
Hexene	2,85	2,24	1,98	2,20	1,67	0,60	0,76
Heptani	13,27	10,22	10,05	10,79	9,02	14,72	14,90
Heptene	0,73	0,67	0,69	1,35	1,01	0,89	0,92
Benzen	1,26	2,08	2,60	4,42	5,88	1,01	1,01
Toluen	4,43	5,90	7,07	10,28	13,28	4,61	4,61
Etilbenzen	0,39	0,63	0,91	1,10	1,18	0,32	0,32
Xileni	2,18	3,44	4,33	4,97	5,89	1,78	1,85
Trimetilbenzeni	1,16	1,63	3,79	2,47	2,08	1,12	1,11
Aromatica C ₁₀ ⁺	1,03	1,24	0	2,66	2,22	1,03	1,20

continuare tabelul 7

Exemple	22	23	24	25	26
Timp de conversie, ore	4	5	6	8	10
Hidrogen	0,38	0,85	0,11	0,52	0,1
Metan	1,80	1,45	3,07	2,76	5,0
Etan	3,58	3,06	5,87	5,22	8,4
Etilenă	4,26	3,57	4,93	4,56	4,7
Propan	12,02	10,22	18,34	16,96	25,10
Propilenă	9,33	7,77	9,59	8,92	7,59
Butani	9,44	7,94	12,42	11,63	13,17
Butene	5,50	4,89	4,99	5,24	4,15

Exemple	22	23	24	25	26
Timp de conversie, ore	4	5	6	8	10
Pentani	4,98	4,60	4,37	4,49	3,30
Pentene	1,79	1,73	1,54	1,60	1,12
Hexani	25,27	26,17	16,08	16,12	7,95
Hexene	0,40	0,52	-o-	-o-	0,18
Heptani	10,32	11,26	6,57	5,73	3,20
Heptene	0,76	0,81	-o-	-o-	0,37
Benzen	1,56	1,56	2,16	2,05	3,40
Toluen	6,25	6,46	6,13	6,95	7,78
Etilbenzen	0,49	0,52	0,30	0,49	0,39
Xileni	0,32	5,59	2,02	3,75	3,08
Trimetilbenzeni	1,16	2,00	0,90	1,84	0,74
Aromatice C ₁₀ ⁺	0,39	1,05	0,62	1,18	0,34

În fig. 6 și 7 se compară selectivitatea hidrocarburilor aromatice și respectiv eficiența ZSM-5 și a zeolitului conform invenției. La conversia în aromatice de 25 până la 40%, zeolitul invenției prezintă selectivitate a hidrocarburilor aromatice semnificativ mai mare și eficiență mai mare decât a ZSM-5.

Exemplele 27 ... 29. Aceste exemple ilustrează conversia n-hexanului pe catalizator conținând zeolitul conform invenției. Zeolitul a fost produs prin adăugarea a 4,49 părți, în greutate, de hexametenimină la un amestec conținând 1,00 părți aluminat de sodiu, 1,00 părți NaOH 50%, 8,54 părți bioxid de siliciu VN3 Ultrasil și 44,19 părți H₂O deionizată. Amestecul de reacție a fost încălzit la 143°C (290°F) și agitat într-o autoclavă la temperatura de cristalizare. După ce cristalinitatea totală a fost obținută, majoritatea hexameteniminei a fost scoasă din autoclavă prin distilarea comandată și cristalele de zeolit au fost separate din lichidul rămas prin filtrare, spălare cu H₂O deionizată și uscate.

O porțiune din cristalele de zeolit a fost combinată cu Al₂O₃ pentru a forma un amestec de 65 părți, în greutate, zeolit și 35 părți Al₂O₃. La acest amestec s-a adăugat apă pentru a permite catalizatorului rezultat să se formeze în extrudate. Catalizatorul a fost activat prin calcinare la 482°C (900°F) în azot 3v/v/min, timp de 3 h, apoi tratat cu 50% în volum aer/50% în volum N₂ la 3v/v/min de asemenea, la 482°C (900°F). Calcinarea a fost terminată prin ridicarea temperaturii la 540°C (1000°F) la 5°F/min (2,4°C/min) și în final comutată la 100% aer (3v/v/min) și menținere la 540°C (1000°F) timp de 3 h.

În fiecare exemplu, conversia n-hexanului a fost efectuată la 540°C, 100 kPa (atmosferică) și un LHSV de 0,6. Tabelul VIII prezintă rezultatele conversiei și figura 8 prezintă eficiențe hidrocarburilor aromatice față de procentajul conversiei pentru rezultate combinate.

Tabelul 8

Exemple	27	28	29
Timp de conversie (h)	6	30	54
Prođuși			
H ₂	0,67	0,58	0,55
Metan	3,97	3,24	3,71
Etan	12,34	11,38	12,68
Propan	24,84	23,97	27,08
Butani	11,05	9,27	8,90
Pentani	1,52	1,04	0,93
n-Hexane	7,24	5,44	6,81
C ₆ + P + O	1,29	2,51	2,75
Etilenă	4,42	4,63	4,72
Propilenă	7,48	8,90	7,16
Olefine C ₄	4,51	7,07	5,61
Olefine C ₅	1,32	2,44	2,35
Benzen	2,30	2,55	2,52
Toluen	5,31	4,88	4,25
A ₈	4,65	5,15	4,86
A ₉₊	7,09	6,95	5,12
Selectivitate hidrocarburi aromatice	54,25	57,19	50,54

Exemplul 30. Acest exemplu ilustrează utilizarea prezentului zeolit pentru conversia n-hexanului după ce zeolitul a fost tratat cu abur (abur 100%) la 540°C (1000°F) timp de 48 ore. Condițiile de reacție au fost în principal aceleași ca cele din exemplul 27 29.

Rezultatele conversiei sunt prezentate în tabelul 9 după cum urmează:

Tabelul 9

Timp de conversie (h)	6
Prođuși	
H ₂	0,11
Metan	2,02
Etan	4,96
Propan	8,13
Butani	2,33

Pentani	0,16
n-Hexan	52,30
C ₆ + P + O	2,36
Etilenă	4,02
Propilenă	11,18
Olefine C ₄	1,96
Olefine C ₅	0,22
Benzen	2,44
Toluen	5,09
A ₈	1,94
A ₉₊	0,78
Selectivitate hidrocarburi aromatice	59,49

Exemplul 31. Acest exemplu ilustrează prepararea unui catalizator cu aciditate scăzută și utilizarea sa în conversia unei parafine, n-hexan într-un amestec de olefină și hidrocarburi aromatice.

10 g de hidrogen din zeolitul produs în exemplele 15 - 19 au fost suspendate în 100 ml apă și la suspensia rezultată s-au adăugat 75 ml de NaHCO_3 0,5 M, urmate de 50 ml apă conținând 200 mg Pt $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Acest amestec a fost menținut peste noapte la temperatura ambiantă la un pH de 8,8. Zeolitul schimbat cu sodiu și platină a fost filtrat spălat, uscat și calcinat în oxigen prin încălzirea la 360°C cu o viteză de $0,5^\circ\text{C}$ pe minut și menținut la temperatura finală timp de 1 h. Zeolitul calcinat cu aciditate redusă a conținut 1,5% Pt 1,6% Na și 2,4% Al. pH-ul catalizatorului măsurat pe o suspensie de 0,1 g de catalizator în 100 ml de apă distilată deionizată a fost 7,0 ... 7,1.

Intr-un prim ciclu care utilizează catalizatorul din acest exemplu, n-hexan a fost transformat la 538°C , 100 kPa (presiune atmosferică) și un raport molar 6:1 de hidrogen la n-hexan pentru a asigura benzen cu selectivitate de 11% la conversia 55 ... 60%.

Intr-un al doilea ciclu care utilizează catalizatorul, n-heptan a fost transformat la 482°C , 790 kPa (100 psig) și un raport molar de 5:1:1 de H_2 : H_2 : C_7 . Rezultatele au fost: hidrocarburi alifatiche 29% C_3 și 36% C_4 și hidrocarburi aromatice benzen/toluen/xilen 4% și la o conversie a n-heptanului de 98,8%.

Exemplul 32. Catalizatorul calcinat cu aciditate redusă din exemplul 31 a fost în continuare tratat cu 1M NaHCO_3 la temperatura camerei și filtrat fără spălare suplimentară pentru a da catalizatorului esențial ne-acidic. Astfel, pH-ul catalizatorului măsurat pe 0,1 g suspensie de catalizator în apă deionizată, distilată a fost 11,3. Catalizatorul a fost utilizat în conversia n-hexanului utilizând în principal aceleași proceduri și condiții de reacție ca în exemplul 31. Analiza produsului de reacție a indicat 55% selectivitate în termen de 56% conversia a n-hexanului, o creștere

semnificativă a selectivității pentru benzen în comparație cu cea obținută în exemplul 31.

Exemplul 33. Acest exemplu ilustrează prepararea unui catalizator cu aciditate redusă pentru utilizarea în conversia parafinei ilustrată în exemplul 34.

Zeolitul produs în exemplele 15 - 19 a fost supus la schimbul repetat cu nitrat de sodiu apos calcinare în aer 540°C (1000°F) pentru a prepara un catalizator cu aciditate redusă având o valoare alfa de 2. Această formă de sodiu a zeolitului a fost schimbată peste 4 h la temperatura ambinată cu o soluție $2,6 \times 10^{-3}\text{M}$ de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ la un pH de 9, urmată de spălare cu apă deionizată până când zeolitul nu a mai avut ioni de clor și, după aceea, s-a uscat. Zeolitul a conținut 1,0% în greutate Pt. Zeolitul încărcat cu platină a fost apoi calcinat în aer, temperatura fiind crescută la o rată de 1°C (2°F) pe minut până la temperatura finală de 350°C (660°F), zeolitul fiind menținut la această temperatură timp de 3 h. După un al doilea schimb repetat de Pt/Na/zeolit cu nitrat de sodiu apos și spălare cu apă deionizată, catalizatorul a fost uscat la 121°C (250°F).

Exemplul 34 (comparativ). Acest exemplu compară performanța catalitică a compoziției catalizatorului Pt/Na/zeolit cu aciditate redusă din exemplul 33 cu cea a catalizatorului de reformare comercial și anume, Pt/Re/ Al_2O_3 (conținând 0,22% în greutate Pt și 0,44% în greutate No).

În fiecare ciclu, 10 cm^3 (aproximativ 4 g) din catalizatorii mai sus-menționați au fost utilizați. Patul catalizatorului a fost încălzit la o rată de $104^\circ\text{C}/\text{h}$ ($220^\circ\text{F}/\text{h}$) în $100\text{ cm}^3/\text{min}$ de hidrogen la 510°C (950°F) și apoi s-a menținut la această temperatură timp de 1 h. Datele conversiei pentru fiecare catalizator au fost obținute în condițiile de prelucrare de 510°C (950°F), 790 kPa (100 psig), raportat molar H_2/HC de 3:1 și 3 WHSV cu 100% n-hexan.

Rezultatele pentru fiecare ciclu sunt prezentate în tabelele 10 și 11 de mai jos și sunt comparate grafic în fig. 6.

Tabelul 10

Dehidrociclizarea *n*-hexan utilizând catalizatorul din prezenta invenție

Ore la abur	1	5	10	20	24
C ₅ , % în greutate		71,6	68,5	64,8	62,6
Benzen	33,4	20,5	18,5	18,3	17,7
Hidrocarburi aromatice C ₇ ⁺	2,3	1,7	1,5	1,3	1,3
Total hidrocarburi aromatice	35,7	22,2	20,0	19,6	19,0

Tabelul 11

Dehidrociclizarea *n*-hexan utilizând catalizatorul Pt/Re/Al₂O₃

Ore la abur	3	28	44
C ₅ , % în greutate	49,6	41,5	36,0
Benzen	9,2	5,8	4,3
Hidrocarburi aromatice C ₇ ⁺	4,3	4,2	3,9
Total hidrocarburi aromatice	13,5	10,0	8,2

Așa cum arată datele de mai sus, producția hidrocarburilor aromatice cu catalizatorul Pt/Na/zeolit cu aciditatea redusă din prezenta invenție a fost inițial mai mare de 33% în greutate, reducându-se la 20% în greutate după câteva ore, în comparație cu aproximativ o producție de 10% în greutate de hidrocarburi aromatice în cazul catalizatorului Pt/Re/Al₂O₃.

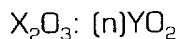
Revendicări

1. Procedeu pentru dehidrogenarea/dehidrociclizarea hidrocarburilor alifatică prin aducerea în contact a acestora cu un catalizator care conține un zeolit, **caracterizat prin aceea că** zeolitul este sintetic, cristalin și poros și are, în forma sa calcinată, caracteristicile de difracție a razelor X prezentate în tabelul următor:

Distanța interplanară d(A)	Intensitatea relativă, I/I ₀ x 100
30,0 ± 2,2	0-40
22,1 ± 1,3	0-20
12,36 ± 0,4	20-100
11,03 ± 0,2	20-60

8,83 ± 0,14	20-100
6,86 ± 0,14	0-40
6,18 ± 0,12	20-100
6,00 ± 0,10	0-40
5,54 ± 0,10	0-40
4,92 ± 0,09	0-20
4,64 ± 0,08	0-20
4,41 ± 0,08	0-40
4,25 ± 0,08	0-20
4,10 ± 0,07	0-60
4,06 ± 0,07	0-60
3,91 ± 0,07	20-100
3,75 ± 0,06	0-40
3,56 ± 0,06	0-60
3,42 ± 0,06	60-100
3,30 ± 0,05	0-40
3,20 ± 0,05	0-40
3,14 ± 0,05	0-40
3,07 ± 0,05	0-20
-	-
2,82 ± 0,05	0-20
2,78 ± 0,05	0-20
2,68 ± 0,05	0-20
2,59 ± 0,05	0-20

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** zeolitul are o compoziție corespunzătoare relației molare:



în care n este cel puțin 10, X este un element trivalent și Y este un element tetravalent.

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** X este aluminiu și Y este siliciu.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** zeolitul are o capacitate de adsorbție la echilibru peste 4,5% în greutate, pentru vaporii de ciclohexan și peste 10% în greutate pentru vaporii de n -hexan.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** zeolitul prezintă un indice reprezentând raportul

conversiei hexanului pe volum catalizator și unitate de timp în comparație cu catalizatorul standard de cracare, bioxid de siliciu-alumină, ce nu depășește 150, iar catalizatorul conține un metal din grupa a VIII.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** zeolitul este ne-acid și catalizatorul conține un metal din grupa a VIII-a.

7. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** zeolitul este asociat cu cel puțin un element ales dintre staniu, indiu, plumb și sulf.

8. Procedeu conform revendicărilor 1 și 6, **caracterizat prin aceea că** materia primă conține cel puțin 20% în greutate, de preferință cel puțin 50% în greutate din cel puțin o hidrocarbură alifatică cu 2 ... 12 atomi de carbon.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**

Examinator: **ing. Cernat Daniela**

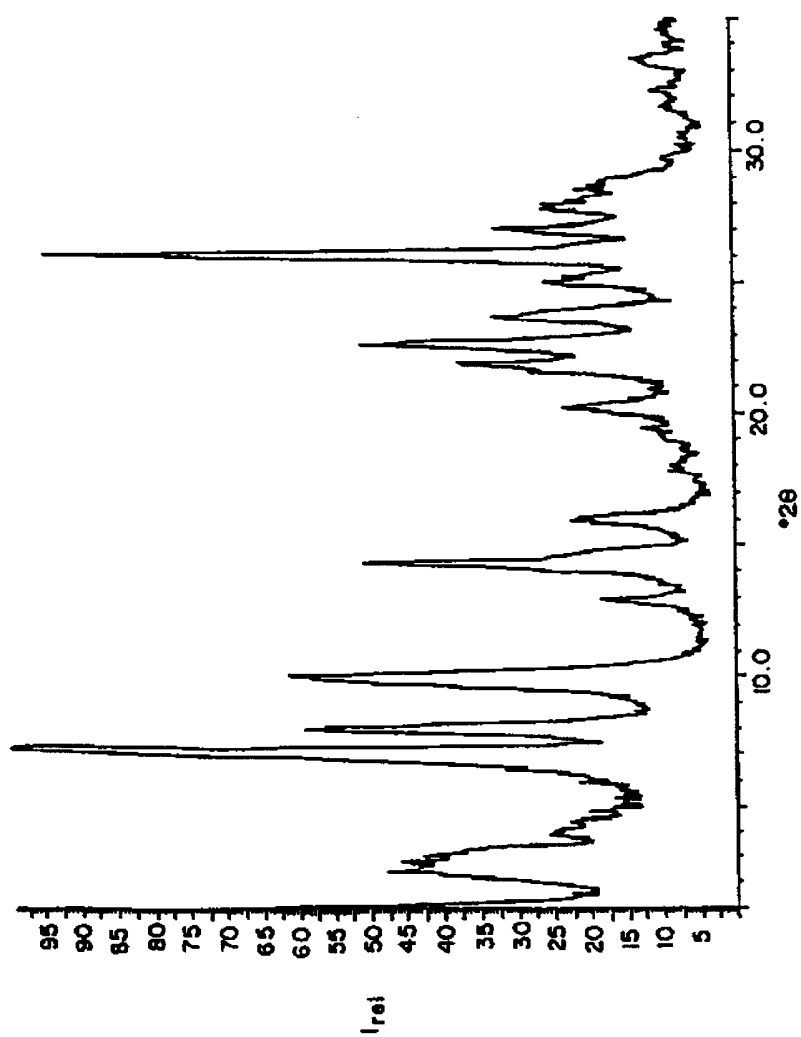


Fig. 1

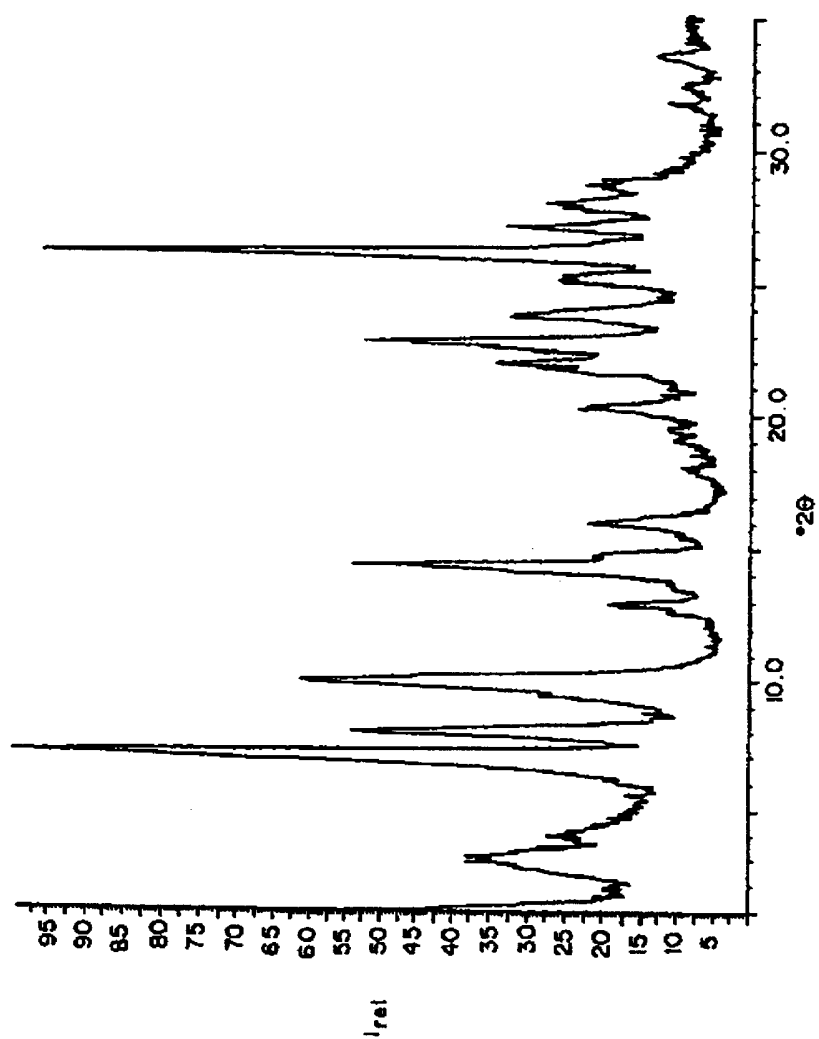


Fig. 2

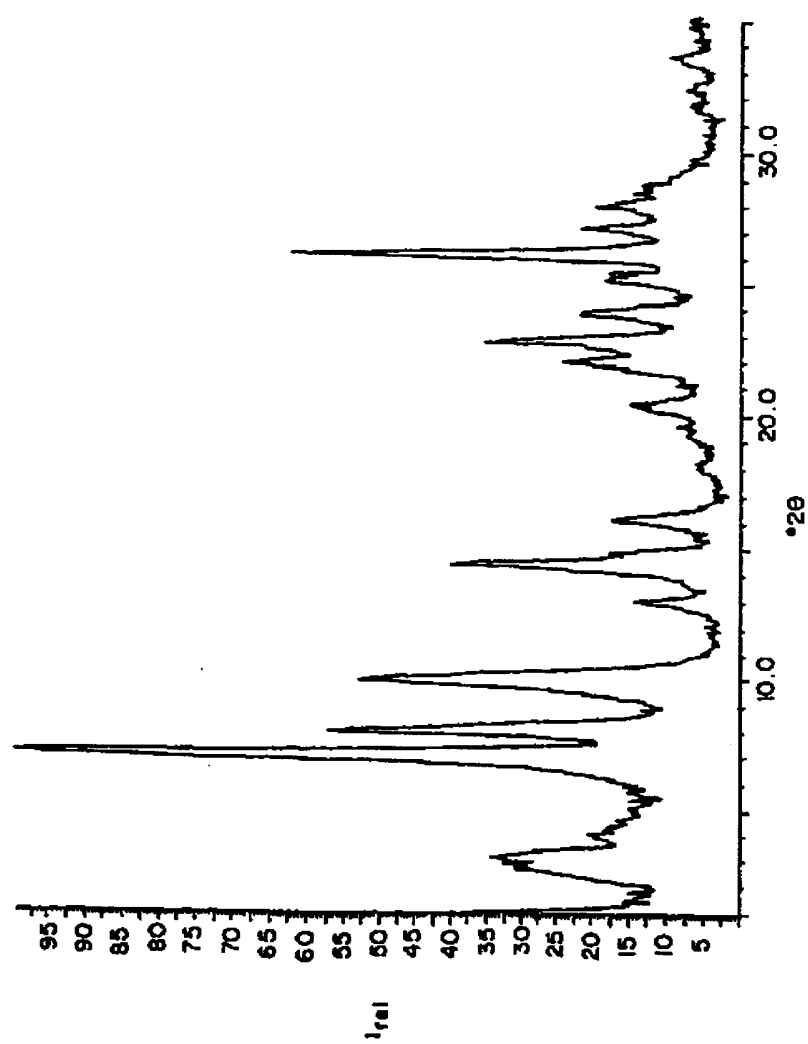


Fig. 3

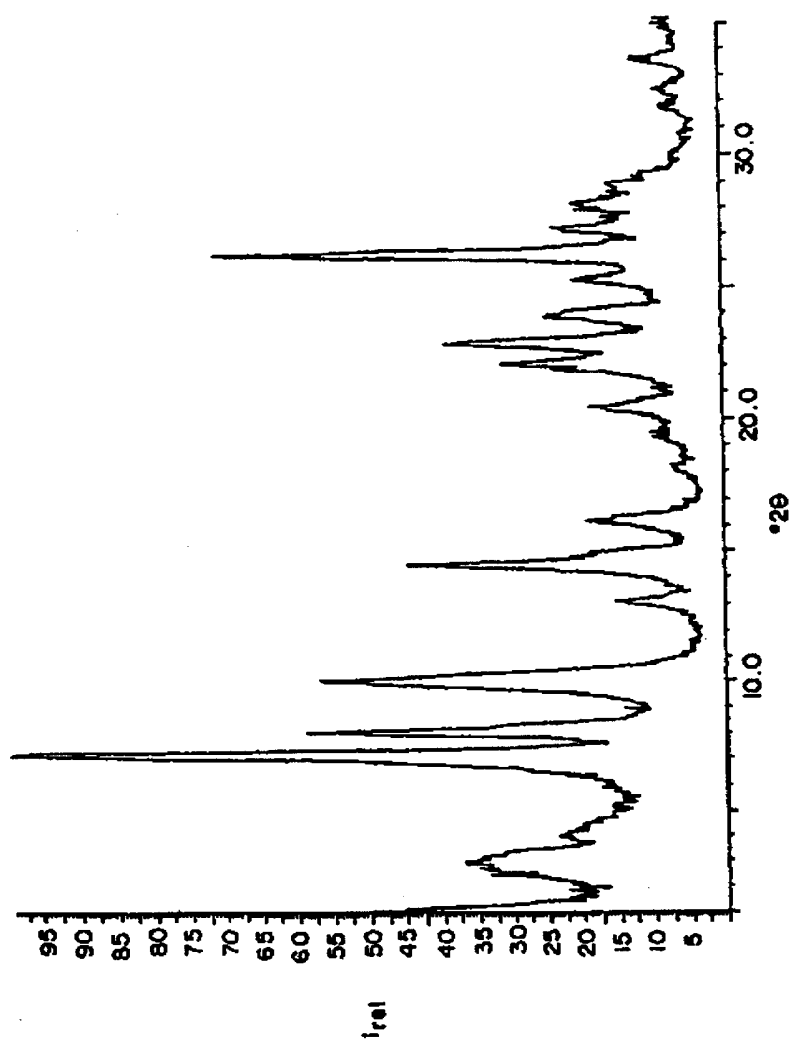


Fig. 4

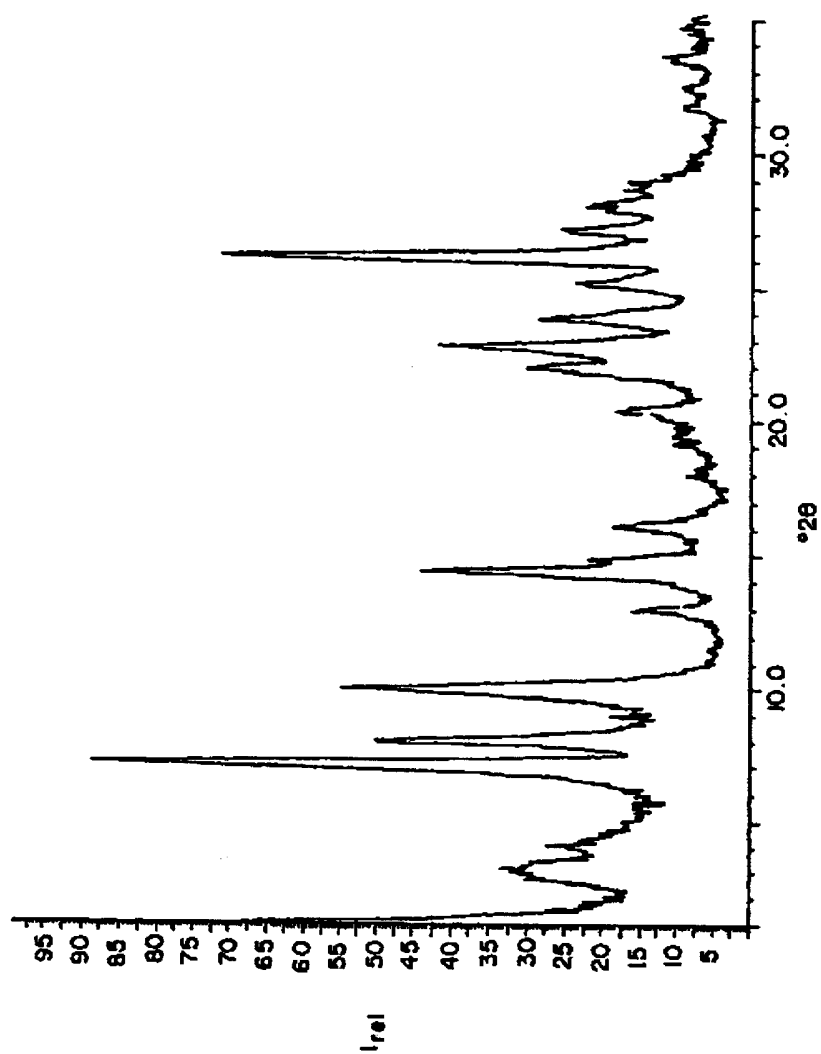


Fig. 5

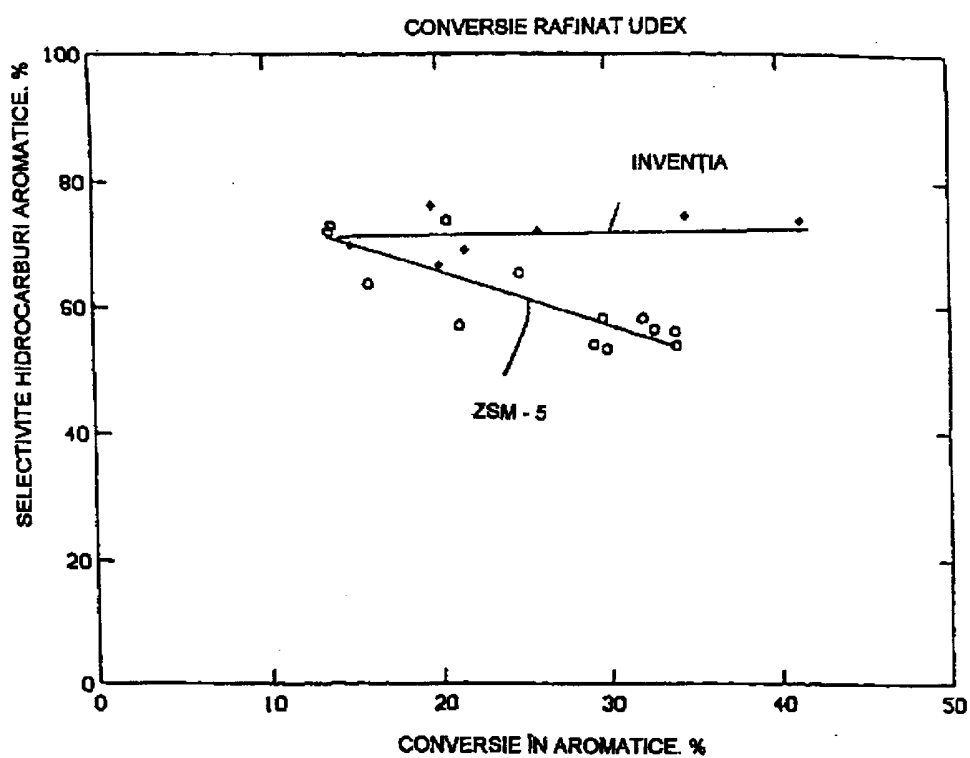


Fig. 6

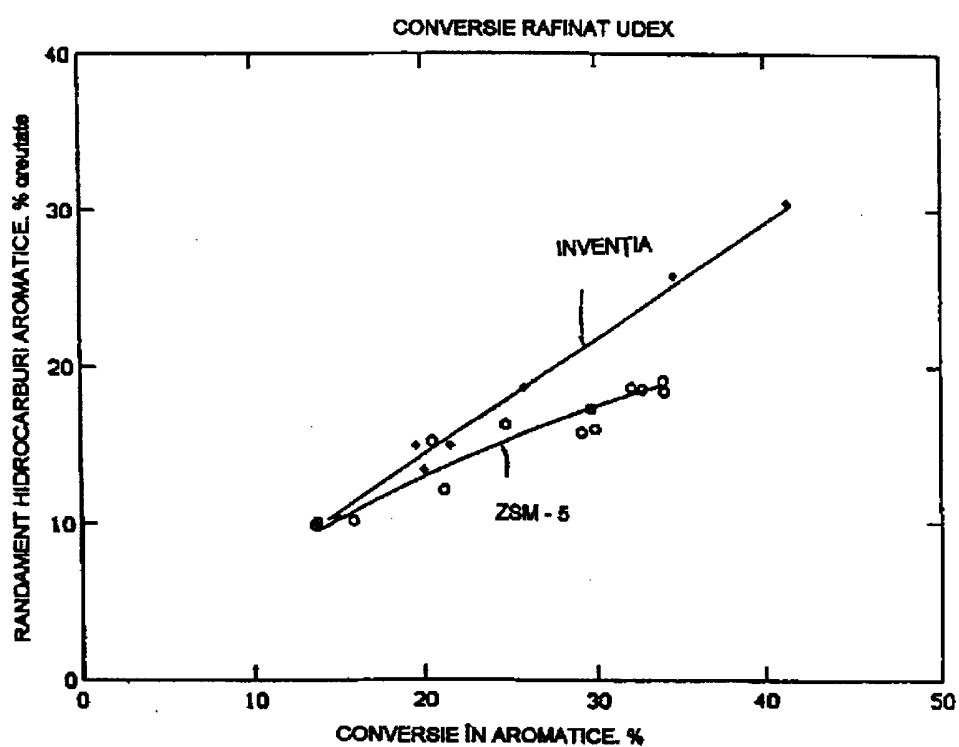


Fig. 7

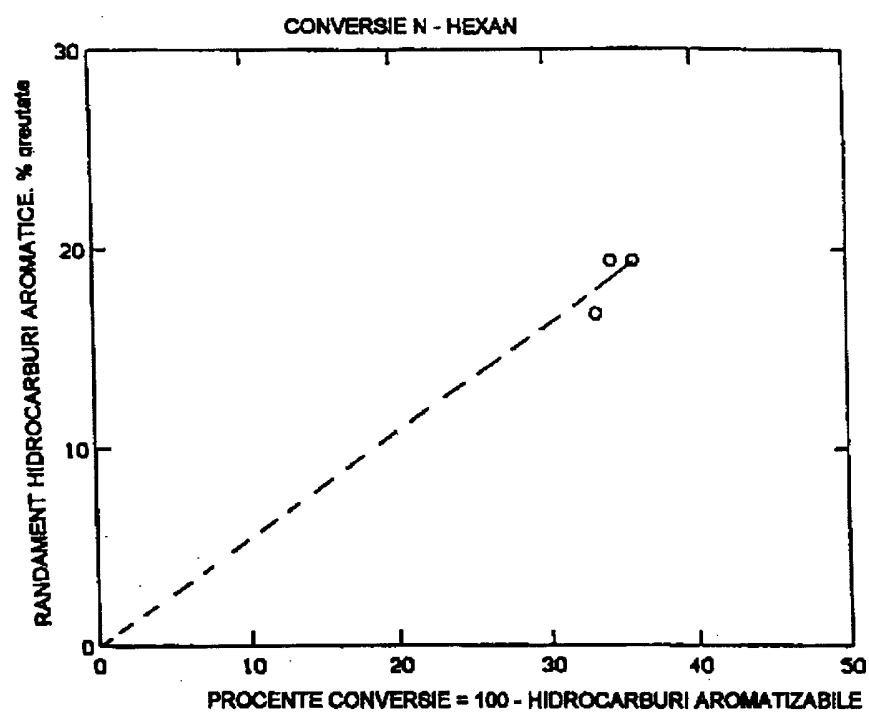


Fig. 8